

Best Available Copy

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-114702

(43)Date of publication of application : 08.07.1983

(51)Int.Cl.

B01D 13/00
D01F 6/96

(21)Application number : 56-212567

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.1981

(72)Inventor : OKAMOTO TAKEHIKO
OMORI AKIO
KUBOTSU AKIRA

(54) POLYSULFONE HOLLOW FIBER MEMBRANE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a titled hollow fiber membrane which allows permeation of substantially no materials larger than 80 μ m; and has ≥ 1.5 m³/m³.hr.kg/cm² rate of water permeation by specifying the width of the slit-like fine gaps on the inside surface and the sizes and opening rate of the micropores on the outside surface and providing fine porous structure to the inside of the membrane.

CONSTITUTION: This fibrous membrane has slit-like fine gaps of ≤ 500 μ m; average width on the inside surface and has micropores of 1,000-5,000 μ m; average pore sizes on the outside surface at ratios of 10-50% opening rate. The inside of the membrane has fine porous structure. Here, the slit-like fine gaps refer to the gaps existing in the longitudinal directions of the fibers and the average width is the average value of the short diameters thereof. The average pore size inversion D of the micropores is expressed by the equation (D_i , D_n : the actually measured diameter of the i-th and n-th micropores, and with the pores which are not approximate to circular shapes, the diameter of the circles of the same areas as those of such pores). The hollow fibers are produced by adding polyethylene glycol of the amt. at which the soln. shows phase sep'n. when the soln. is heated to 100° C to the soln. to prepare stock soln. for spinning. Said spinning soln. is subjected to dry and wet spinning, whereby said fibers are obtained.

$$D = \frac{\sqrt{(D_1^2)^2 + \dots + (D_n^2)^2}}{\sqrt{D_1^2 + \dots + D_n^2}}$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—114702

⑬ Int. Cl.³
B 01 D 13/00
D 01 F 6/96

識別記号

庁内整理番号
7305—4D
6768—4L

⑬ 公開 昭和58年(1983)7月8日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑭ ポリスルホン中空繊維膜およびその製法

倉敷市水江1497—25

⑮ 特 願 昭56—212567

⑯ 発 明 者 窪津彰

⑰ 出 願 昭56(1981)12月28日

総社市久代5788

⑱ 発 明 者 岡本健彦
倉敷市酒津1660

⑰ 出 願 人 株式会社クラレ

倉敷市酒津1621番地

⑲ 発 明 者 大森昭夫

⑲ 代 理 人 弁理士 本多堅

明 細 書

1. 発明の名称

ポリスルホン中空繊維膜およびその製法

2. 特許請求の範囲

(1) 内表面に平均巾500Å以下のスリット状微細隙を有し、外表面に平均孔径1000～5000Åの微孔を開孔率10～50%の割合で有し、膜内部が微細多孔構造であり、かつ80Å以上の物質を実質的に透過させず、透水速度が $1.5 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{kg/cm}^2$ 以上を示すポリスルホン中空繊維膜。

(2) 内表面のスリット状微細隙の平均巾が80～500Åである特許請求の範囲第1項記載のポリスルホン中空繊維膜。

(3) 外表面の微孔の平均孔径が1500～3500Åである特許請求の範囲第1～第2項記載のポリスルホン中空繊維膜。

(4) 外表面の微孔の開孔率が20～40%である特許請求の範囲第1～第3項記載のポリスルホン中空繊維膜。

(5) 膜内部がスポンジ構造であり、内外両表面お

よび内部のいずれにおいても10μ以上の巨大空洞が実質的に存在しない特許請求の範囲第1～第4項記載のポリスルホン中空繊維膜。

(6) 透水速度が $2.5 \times 10^3 \sim 30 \times 10^3 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{kg/cm}^2$ である特許請求の範囲第1～第5項記載のポリスルホン中空繊維膜。

(7) 分子量120万の標準ポリエチレンオキサイド水溶液の阻止率が98%以上である特許請求の範囲第1～第6項記載のポリスルホン中空繊維膜。

(8) 圧密化指数が0.2以下を示す特許請求の範囲第1～第7項記載のポリスルホン中空繊維膜。

(9) ポリスルホン、ポリエチレングリコールおよびこれらの共通溶媒とからなる紡糸原液を環状ノズルから押出して中空繊維を製造するに際し、(1) ポリスルホンとポリエチレングリコールをこれらの共通溶媒に溶解するに際し、該溶液を100℃にした場合に相分離現象を示す量のポリエチレングリコールを添加して、調製した紡糸原液を用いること、および(2) 乾湿式紡糸する

ことを特徴とするポリスルホン中空纖維膜の製法。

- (11) 紡糸原液中のポリスルホンの濃度が12~30重量%である特許請求の範囲第9項記載のポリスルホン中空纖維膜の製法。
- (12) ポリエチレングリコールの添加量がポリスルホンに対し80~250重量%である特許請求の範囲第9~第10項記載のポリスルホン中空纖維膜の製法。
- (13) ポリエチレングリコールの添加量がポリスルホンに対し120~200重量%である特許請求の範囲第9~第11項記載のポリスルホン中空纖維膜の製法。
- (14) ポリエチレングリコールの分子量が400~20000である特許請求の範囲第9~第12項記載のポリスルホン中空纖維膜の製法。
- (15) ポリエチレングリコールの分子量が600~2000である特許請求の範囲第9~第13項記載のポリスルホン中空纖維膜の製法。
- (16) 共通溶媒がN,N'-ジメチルホルムアミドであ

るポリスルホンとポリエチレングリコールの共通溶媒／水の重量比が0/100~85/15の混合液を用いる特許請求の範囲第9~第19項記載のポリスルホン中空纖維膜の製法。

- (17) 中空纖維膜の紡糸時、外部凝固液として水を用いる特許請求の範囲第9~第20項記載のポリスルホン中空纖維膜の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリスルホン中空纖維膜およびその製法に関する。

近年、分離操作において選択的な透過性を有する膜を用いる技術がめざましく進展しつつあり、かなりの分野で実用化されつつある。特に膜の形状が中空纖維であると、占有体積あたりの膜面積が多くとれ有利であり実用化例が増加しつつある。またこの選択透過性分離膜の膜素材としては多種類のポリマーが研究開発され、セルロース系、ポリアミド系、ポリアクリロニトリル系、ポリビニルアルコール系などのポリマーが使用されている。ポリスルホン系ポリマーは耐熱性、耐酸性、耐ア

る特許請求の範囲第9~第14項記載のポリスルホン中空纖維膜の製法。

- (18) ポリスルホン、ポリエチレングリコールおよびこれらの共通溶媒を80~130℃にて加熱攪拌し、白濁相分離スラリーとし、次いで0~60℃に冷却して得た均一透明液を紡糸原液として用いる特許請求の範囲第9~第15項記載のポリスルホン中空纖維膜の製法。
- (19) 乾湿式紡糸においてドライゾーン長が0.1~200cmである特許請求の範囲第9~第16項記載のポリスルホン中空纖維膜の製法。
- (20) 乾湿式紡糸においてドライゾーン長が0.5~30cmである特許請求の範囲第9~第17項記載のポリスルホン中空纖維膜の製法。
- (21) 中空纖維膜の紡糸時、内部凝固液として水、またはポリスルホンとポリエチレングリコールの共通溶媒と水の混合液を用いる特許請求の範囲第9~第18項記載のポリスルホン中空纖維膜の製法。
- (22) 中空纖維膜の紡糸時、内部凝固液としてポリ

ルカリ性、耐酸化性などの物理的及び化学的性質が優れているため、限外ろ過用の膜素材として、また逆浸透用や気体分離用複合膜の支持体として注目され検討されている。限外ろ過用ポリスルホン中空纖維としてはアミコン社よりH.D.シリーズとして市販されている。この中空纖維は内表面に緻密なスキン層を有し、外表面には10μ以上のマクロポアが多数存在し、かつ膜内部はフィンガーライク構造で空孔率が大きいため、透水性はかなり高いものもあるが、耐圧性が低く、医療用や実験用には使用しうるが、工業用に長期使用することは困難である。また特開昭54-145379には内表面及び外表面に10~100Åの微細孔を有し、膜内部にいくに従って徐々に細孔が大きくなる傾斜型の両面スキンタイプのポリスルホン中空纖維が記載されている。これは両面にスキン層があるためか、または内部構造のポアの連続性が低いためか、膜厚が100μ以上では透水性が急激に低下する傾向があり、実質的には膜厚が100μ以下とならざるを得ず、従って耐圧性を考慮すると内径

は200μ程度となり、工業用に使用するには内径が小さく圧力損失が大きい。また特開昭56-105704、56-115602には膜の両面に顕微鏡的に観察し得る程度の小孔又は開孔部をもたない両面スキンタイプで内部構造が管束状構造、いわゆるフィンガーライク構造であるポリスルホン中空繊維が記載されている。これらの膜占有体積あたりの透水速度はせいぜい $1.4 \times 10^3 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{kg/cm}^2$ であり、ある一定の管体に出来るだけ多く中空繊維を詰め込んだ場合の管体あたりの透水性が不十分である。その他各種の中空繊維膜の製造法も知られているが、工業用に使用することができ、透水速度の大きく、かつ限外透過オーダーの分画性を有する中空繊維膜は知られていないのが現状である。

このような状況に鑑み、鋭意努力の結果本発明に達した。

すなわち本発明は内表面に平均巾500Å以下のスリット状微細隙を有し、外表面に平均孔径1000~5000Åの微孔を開孔率10~50%の割合で

ことが、優れた分画性、優れた耐圧性を示すので好ましい。また微細隙の平均巾は走査型電子顕微鏡写真により測定されるが、この平均巾が500Åをこえると分画性が大きくなりすぎて好ましくない。平均巾が80~500Å、とくに100~200Åであると透水性と分画性のバランスの点でさらに好ましい傾向を示す。また内表面をスリット状微細隙構造とすることは、円形状の微細多孔構造とすることにくらべ透水性が大きいという特長を有する。

次に本発明のポリスルホン中空繊維膜はその外表面に平均孔径1000~5000Åの微孔を開孔率10~50%の割合で有する必要がある。ここで外表面の微孔の平均孔径とは、

$$\bar{D} = \sqrt{\frac{(D_1^2)^2 + \dots + (D_n^2)^2}{D_1^2 + \dots + D_n^2}}$$

ここで \bar{D} ：平均孔径

D_i ：i個目の微孔の実測径

D_n ：n個目の微孔の実測径

なお D_1 、 D_n の実測径は微孔が円形に近い

有し、膜内部が微細多孔構造であり、かつ80Å以上の物質を実質的に透過させず、透水速度が $1.5 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{kg/cm}^2$ 以上を示すポリスルホン中空繊維膜である。

本発明のポリスルホン中空繊維膜は後述する実施例からも明らかなように透水速度が優れているのみならず、バイロジェン物質を実質的に阻止するなど分画性が限外透過オーダー、と優れており、さらにまた圧密化指数0.2以下というきわめて耐圧性、耐熱性の優れたものである。

本発明のポリスルホン中空繊維膜は、その内表面に平均巾500Å以下のスリット状微細隙を有する必要がある。ここでスリット状微細隙とは繊維の縦方向に細長く存在する微細隙であり、平均巾とはその微細隙の短径の平均的値である。この微細隙の繊維の縦方向の長さはとくに限定されるものではなく、スリット巾の3倍以上、好ましくは10倍以上である。また微細隙の内表面における分布密度はできるだけ均一で、しかも高い方が好ましい。また微細隙の巾もできるだけ均一である

場合はその直径を示し、微孔が円形でない場合には、その微孔と同一面積の円の直径を示す。

で示されるものである。外表面の平均孔径が1000Å未満であると透水速度が小さくなり過ぎる。平均孔径が5000Åを越えると耐圧性が低くなる傾向があり好ましくない。また外圧透過の場合、大きな圧力が膜内部にまで侵入してくることとなり、透過速度の低下が早いばかりでなく、逆洗あるいは薬洗によつても膜の再生が十分にはできない傾向にあり、好ましくない。平均孔径が1500~3500Åであるとさらに好ましい。なお本発明の場合、500Å以下の微細孔は平均孔径の計算には含まれていない。ただし500Å以下の微細孔が本発明の目的、効果を損なわない程度に存在していてもよい。また外表面の微孔は均一孔径であることが好ましいが、とくに均一である必要はなく、不均一であつてもよい。本発明にいう開孔率とは外表面に開孔している微孔の全孔面積の外表面積に対する割合を百分率で示したものである。開孔率が10

劣未満であると透水率が低いので好ましくない。開孔率が50%を越えると表面強度が小さくなり、取扱時、膜が損傷し易いので好ましくない。開孔率が20~40%であると膜の透過性能と機械的性能のバランスの点でさらに好ましい。

本発明において、膜内部は微細多孔構造となっており、ここで微細多孔構造とは網目状構造、ハニカム構造、微細間隙構造などのスポンジ構造である。また膜内外表面および膜内部にはフィンガーライク状構造あるいはマクロポイド構造があつてもよいが10μ以上の巨大空洞は実質的に存在しない方が好ましい。このような10μ以上の巨大空洞のない均一スポンジ構造のものは耐圧性、とくに長期間使用時における圧密化性が優れ、さらに強度も優れている。

さらに本発明のポリスルホン中空繊維膜は前述のような構造を有するとともに、透水率 $1.5 \text{ ml/ml} \cdot \text{hr} \cdot \text{kg/cm}^2$ 以上を示すものである。本発明の場合、ある一定の筐体にてできるだけ多く中空繊維を詰め込んだ場合の筐体あたりの透水性が重要であると

考えている。一般に中空繊維はこの筐体あたりの透水性が平膜に比べ格段に多くとれるのが特徴であるが、中空繊維の中でもさらに多くとれるよう考慮するには、透水性の尺度を従来中空繊維の膜面積あたりの透水速度 $K_A (\ell/\text{ml} \cdot \text{hr} \cdot \text{kg/cm}^2)$ で表示するのに対して、中空繊維の占有体積あたりの透水速度 $K_V (\text{ml}/\text{ml} \cdot \text{hr} \cdot \text{kg/cm}^2)$ で表示する方がより妥当であると考えられる。 K_A に代つて K_V で表示すると、中空繊維の外径および/または内径が非常に重要な因子となる。たとえば K_A が内径基準で表示されている場合 K_V は外径の2乗に逆比例し、内径に正比例する。また K_A が外径基準で表示されている場合 K_V は外径に逆比例する。この観点より本発明のポリスルホン中空繊維膜の内径は250~1500μ、外径は350~3000μ、好ましくは内径が300~1000μ、外径が400~2000μ、さらに好ましくは内径が350~700μ、外径が500~1200μであると K_V 及び耐圧性が優れ、さらにその他の膜性能のバランスも向上する。

本発明にいう透水速度は中空繊維の占有体積あ

たりの透水速度 K_V をいい、次の方法で測定する。
透水速度 K_V の測定方法；

- (i) 中空繊維膜束；中空繊維長20cm、外径基準の膜面積200 cm^2 の新品の中空繊維膜束。
- (ii) 評価；温度25℃の純水を外圧全透過方式により、圧力1 kg/cm^2 で評価した時の透水速度($\text{ml}/\text{hr} \cdot \text{kg/cm}^2$) K_A を測定する。
- (iii) 透水速度の算出；

中空繊維膜の占有体積 V を次式で計算

$$V = \frac{\pi}{4} D_o^2 \ell f \quad \begin{array}{l} D_o ; \text{中空繊維膜の外径} \\ \ell ; \text{中空繊維膜の有効長} \\ f ; \text{中空繊維膜本数} \end{array}$$

(ii)の透水速度 K_A を V で割つて透水速度 K_V を算出する。

本発明のポリスルホン中空繊維膜の透水速度 K_V は $1.5 \times 10^3 \text{ ml}/\text{ml} \cdot \text{hr} \cdot \text{kg/cm}^2$ 以上である。さらに好ましくは $2.5 \times 10^3 \text{ ml}/\text{ml} \cdot \text{hr} \cdot \text{kg/cm}^2$ 以上であり、 $3.5 \times 10^3 \text{ ml}/\text{ml} \cdot \text{hr} \cdot \text{kg/cm}^2$ 以上であれば最も好ましい。従来より透水性は膜面積あたりの透水量で表示されているが、本発明の場合、評価装置をコ

ンパクトに出来ることが大きな特長であり、一定体積の筐体に中空繊維膜を出来るだけ多く詰め込んだ場合の透水性は中空繊維膜の占有体積により支配されるので、膜面積あたりの透水速度 K_A よりも中空繊維膜の占有体積あたりの透水速度 K_V の方がより正確を射た表示法である。

この K_V が大きいということはよりコンパクトな評価装置で所定の透水量を得ることが出来ることを意味している。なお K_V が $3.0 \times 10^3 \text{ ml}/\text{ml} \cdot \text{hr} \cdot \text{kg/cm}^2$ 以上の中空繊維膜は現状技術においては後述する排除率 R が小さいものしか得られないので実用的でない。

また本発明のポリスルホン中空繊維膜は80Å以上の物質を実質的に透過させないものである。ここで80Å以上の物質を実質的に透過させないとは平均粒径が80Åのコロイダルシリカの排除率 R を次の条件で測定し、 R が95%以上のものをいう。

排除率の測定方法

- (i) 中空繊維膜束；中空系長20cm、外径基準の

膜面積 200cm² の中空纖維膜束を作製し使用。

(ii) 測定液；平均粒径 80 Å のコロイダルシリカ 1% 液（日産化学工業株式会社製スノーテックスー8（コロイダルシリカで最小粒径のもの）を蒸留水にて希釈）。

(iii) 濾過条件；外圧全濾過方式、濾過圧 0.5 kg/cm²、温度 25℃。なお中空纖維膜束は使用前によく水をきり、かつ中空糸膜壁内もコロイダルシリカ液に置換後加圧し、濾過を開始する。

(iv) サンプリング；加圧直前の測定原液及び加圧後の濾液の初流より 10cc 毎に 5 回サンプリングする。得られた 6 コのサンプルを 100℃ × 16 hr 乾燥し、固型分濃度を測定する。

(v) 排除率 R の算出；測定原液の固型分濃度 C_D と 5 個の濾液中で最も高い固型分濃度 C_{F max} より次式により R を求める。

$$R = (1 - C_{F \max} / C_D) \times 100$$

なお本測定法の如く、コロイド液を用いると粒子以外の溶解物質を含有している可能性があり、R を重量法で求めるため、R が 97% と出ても、

$$\text{hr} \cdot \text{kg/cm}^2)$$

K_{V₁}：100℃の熱水を外圧方式により濾過圧 4 kg/cm² で濾過した時の透水速度 (ml/ml · hr · kg/cm²)

この圧密化指数 α が 0.2 以下、すなわち 0~0.2 を示すということは耐圧性、とくに高温時の耐圧性が優れ、さらに濾過速度の経時低下の少ないことを意味している。したがって α が 0.2 より大きいものは好ましくない。

通常濾過は 100℃ で実施されることは稀で、10~60℃ が通常の濾過温度であり、従って 100℃ での α の値は工業的意義が乏しいとも考えられる。しかし 10~60℃ では短期的には圧密化しないものでも長期的に使用すると、徐々に圧密化し濾過速度が低下するものと、ほとんど圧密化せず濾過速度が低下しないものもある。この違いを短時間に判断する評価パラメーターとして 100℃ の熱水での α の値が有用である。

以上のとおり本発明のポリスルホン中空纖維膜は分画性（膜を透過する最大のサイズ）がいわ

ゆる 80 Å の粒子が 3% 透過していることを意味しておらず、R が 95% 以上であれば 80 Å 以上の粒子は全く透過していないと考えてよい。

このような排除率を有するポリスルホン中空纖維膜は分子量 16 万の球状蛋白質である牛血清 γ-グロブリンを実質的に阻止するようにもできるし、さらにいかなるバクテリアやウイルスも完全に阻止することはもちろん、細菌の分泌物で発熱性の原因物質（ピロジエン）といわれているリポポリサッカライドも完全に阻止することもできる。また電気的に中性の線状ポリマーで分子量が 120 万の単分散標準ポリエチレンオキサ이드（東洋曹達株式会社製の「BE-150」）を阻止するようにもすることもできる。

次に本発明のポリスルホン中空纖維膜は圧密化指数 0.2 以下であることも大きな特徴のひとつである。ここで圧密化指数 α とは次式で表わされる。

$$\alpha = 1 - K_{V_1} / K_{V_2}$$

K_{V₁}：100℃の熱水を外圧方式により濾過圧 1 kg/cm² で濾過した時の透水速度 (ml/ml ·

hr · kg/cm²) と小さいにもかかわらず、透水速度が大きく、かつ耐圧性、耐熱性も大きいという優れた性能を有する。

次に本発明のポリスルホン中空纖維膜の製法について述べる。

従来より膜の透過性能を改善するために製膜原液に変性剤を添加する方法が行なわれており、ポリマーと溶媒の種類により各種のものが報告されている。例えば、原液の溶媒和効果を増大させる、いわゆる膨潤剤とし、ZnCl₂ 等の無機塩、アルコール等の有機物がある。その他膨潤剤としてポリエチレングリコール (PEG) がある。

変性剤としての PEG は、水溶性であり製膜後容易に抽出除去できるため取扱性が高い、各種の分子量を有したものがあつたため種類を選択することにより透過性能をコントロールしうる、ポリマーの溶媒に対する溶解度が大きいため高分子量物であるにもかかわらず比較的添加量を大にすることができる、高分子量物であるため原液粘度を増大させる性質を有している等の多くの利点を

有している。

このうち、原液への添加量を増加することは透過性能特に透水性を増大することができ有効である。また原液の粘度に関して、通常透水性はポリマー濃度が小の程大となり有利であるが、ポリマー濃度が小であると原液粘度が小となり、粘度が低すぎる場合製膜安定性が劣る場合がある。たとえば中空繊維の場合、ある粘度以上でなければ紡糸が困難となること等から、PEG添加による増粘効果は有利である。

上記のように、PEGは添加剤として優れており、PEGを用いたポリスルホン膜の製法についても特開昭50-89475や54-26283がすでに知られている。

ところで一般に変性剤であるPEGを添加して製膜する技術において、第1に重要な点は製膜性にすぐれた原液を調製することである。

透水性等の膜性能を向上させるためには添加量を多くすることが望ましい。しかしながらPEGはポリスルホンに対しては非溶媒として働くため、

の低濃度では100%以上のPEG添加も可能であるが、ポリスルホンの濃度が高くなれば、PEGの添加量はそれ以下に低下せざるを得ないのである。

本発明者らは、従来技術の限界を打破し、より多くのPEGを添加し、一層の膜性能の改善を目的として、種々検討した結果、今まで全く考えられなかった現象を見い出し、該事実に基づいた新規なポリスルホン中空繊維膜の製法を発明した。

すなわち本発明はポリスルホン、PEGおよびこれらの共通溶媒とからなる紡糸原液を環状ノズルから押出して中空繊維を製造するに際し、(1)ポリスルホンとPEGをこれらの共通溶媒に溶解するに際し、該溶液を100℃にした場合に相分離現象を示す量のPEGを添加して、調製した紡糸原液を用いることおよび(2)乾湿式紡糸することとを特徴とするポリスルホン中空繊維膜の製法である。

本発明者らは、まず100℃のポリスルホン溶液にPEGを加えてゆくと、均一溶液の領域からPEGおよび/またはポリスルホンの相分離が生ずることを認めた。従来技術では、相分離領域のスラリ

原液に必要なポリスルホンの濃度を確保した上で添加できるPEGの量には自ら限界が生じることになる。PEGの添加量は上述のポリスルホンの濃度の他、PEGの分子量等の各種の因子に依存し、ポリスルホン濃度やPEGの分子量が大きいほど、添加量は少なくなる。

従来の技術においては、上述のような条件の範囲内で、良好な原液として均一で実質的に透明な溶液を調製して用いていた。

例えば特開昭50-89475の実施例6では、ポリスルホン12%の原液においてPEGはポリスルホンと等量、即ち100重量%添加されている。又特開昭54-26283ではポリスルホン濃度30%までにおいて、PEGをポリスルホンに対し300重量%までの量を添加することが示されている。

しかしながら、該技術においても、原液はポリスルホンが析出しない程度で使用されなければならないと明示されており、均一で透明な溶液を原液とする従来技術の範囲内にあることが明らかである。従つてポリスルホンの濃度が10%程度

一は、製膜原液としては全く使用できないものとされていた。本発明者らも、ミクロ相分離したスラリーは、そのまゝでは原液に使えないことを確認した。

しかしながら驚くべきことに、該相分離領域のスラリーを、冷却等により調整すると、均一でかつ透明な溶液に変化し、この溶液は製膜原液として極めて良好に使用できることを見い出した。溶解度を向上させるためには、通常は温度を上げるべきであるが、本現象では、逆に冷却することにより均一溶液となるのであり、かゝる事実は、全く予想できないことであつた。本発明により、従来の添加量の限界を超えた量のPEGを含む原液を製膜することが可能となり、その結果得られる膜の性能も格段に改善されたものとなつた。

本発明において相分離現象を示す量とはPEGを100℃のポリスルホンと溶媒の混合液に添加していつた時、ポリスルホンおよび/またはPEGが相分離をおこし不均一白濁スラリーとなるが、該スラリーを後述する冷却攪拌により均一またはほぼ

均一溶液としうる程度の量をいう。冷却攪拌しても均一溶液としない程度の量は本発明においては除外される。このような均一溶液としない程度のPEGを添加して得た紡糸原液からは安定に製膜することができず、さらに得られた膜はたとえばマクロポイドを含有する不均一なものとなり、本発明の目的とする膜とはならない。

PEGの最大添加量はポリスルホン濃度、PEG分子量、溶媒の種類等に依存し、一般にはポリスルホン濃度大、PEG分子量大なる程最大添加量は小となる。

この相分離現象を示すPEGの添加量とは具体的にはポリスルホンに対し80~250重量%、好ましくは120~200重量%である。またPEGは分子量400~20000、好ましくは600~2000のものが用いられる。400未満のものは添加量の増大に見あうほどの膜の透過性能の向上が得難く、一方20000を超えるものは添加量を大とすることができず、十分な透過性能を与えず好ましくない。

量のPEGをポリスルホンおよび溶媒の混合液に添加し、低温下で、たとえば0~60℃下で長時間攪拌することによつても均一またはほぼ均一な紡糸原液を得ることもできる。

本発明のポリスルホン中空繊維膜の製法において、紡糸原液中のポリスルホン濃度は12~30重量%、好ましくは15~22重量%である。12重量%未満では得られた膜の強度が十分でなく、一方30重量%を超えるとポリマー濃度が大のため、およびPEGの添加量を大とすることができないため、十分な透過性能を有する膜が得られず好ましくない。

ポリスルホンとPEGの共通溶媒は、ポリスルホンおよびPEGを溶解し、かつポリスルホンに対し凝固能を有する凝固液に対し相溶性のあるもの、たとえばN,N'-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の極性有機溶媒があげられる。このうちN,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)が最良である。

ポリスルホン、PEGおよびこれらの共通溶媒の混合物をポリスルホンとPEGの溶媒に対する溶解速度を考慮して、通常80℃~130℃さらには100℃~130℃で加熱攪拌すると白濁した相分離スラリーとなる。

そしてこのようにして得られたポリスルホン、PEGおよびこれらの共通溶媒の相分離スラリーを調製して紡糸原液とする。ここで調製とは冷却攪拌等により相分離スラリーを均一透明なまたはほぼ均一透明な溶液とすることである。またここで冷却温度は主にPEGの添加量および種類等に依存するが、通常60~0℃、好ましくは10~40℃である。

このように本発明においては相分離現象を示す量のPEGをポリスルホンおよび溶媒の混合液に添加し、80~130℃で加熱攪拌し、白濁相分離スラリーとし、次いで0~60℃に冷却攪拌して紡糸原液とするのがもつとも短時間で紡糸原液を調製できる効率のよい方法であるが、その他の方法、たとえば100℃において相分離現象を示す量の多

このようにして得られた紡糸原液は冷却されたまま、あるいは相分離しない程度に加熱して環状ノズルを通して乾湿式紡糸しなければならない。通常用いられている湿式紡糸法では外表面に所望の孔が形成されず、本発明の中空繊維を得ることはできない。ここにいう乾湿式紡糸とは紡糸原液を一旦気体(大抵の場合空気)に押し出し、次いで凝固液中に導入する方式、すなわち、ノズルが凝固液に浸漬されていない方式をいう。ノズル吐出面と凝固液表面の距離すなわち気中走行距離をドライゾーン長と定義すると、ドライゾーン長は0.1~200cmがよい。0.1cmより短いとわずかな凝固液の波立ちでもノズルが凝固液に浸漬されてしまうので実質的に乾湿式紡糸することはできない。200cmを超えると糸揺れが大きく正常な紡糸ができない。より好適なドライゾーン長は0.5~50cmで、1~30cmが紡糸性と膜性能のバランス上最もよい。従来中空繊維膜の細径化と紡糸速度向上の目的で乾湿式紡糸をしたり、ドライゾーン中で溶媒を蒸発させて表面にスキン層を得る

目的で乾湿式紡糸する場合が多いが、本発明の場合には、表面にスキン層を作らせるのではなく、むしろ逆に微孔を形成させるものであり、ドライゾーン中に存在する微量の水分により緩徐な凝固を生起せしめる。従つて従来の乾湿式紡糸の目的および作用効果とは明らかに異なっている。本発明の乾湿式紡糸の効果はドライゾーン長が0.1mmと非常に短くてもドライゾーン長0mmの湿式紡糸とは明確な違いを示す点でも特徴的である。このドライゾーン長やドライゾーンの雰囲気により外表面の孔径を制御しうる。凝固液はポリスルホンとPEGの共通溶媒に混和性があり、かつポリスルホンの非溶媒であれば特に限定はない。一般には水あるいは溶媒（好ましくはジメチルホルムアミド）と水の混合液が使用される。さらに界面活性剤などを添加すると好都合な場合がある。環状ノズルのニードルに流す内部凝固流体は凝固性液体、非相溶性液体、気体（空気、窒素）など特に限定はないが、水などの凝固性液体がよい。その中でも中空繊維膜内表面にスリット状微細隙を形成させ

るためには溶媒と水の混合液、溶媒／水の重量比が0/100～85/15の凝固性液体が優れている。溶媒／水の比率が0/100～80/20であれば紡糸性と膜性能のバランスの上で最適である。

凝固後、溶媒およびPEGを除去するために洗浄が行なわれる。

また必要に応じPEGの除去と耐圧性の向上のために水を主成分とした浴中で湿熱処理を行なうことができる。通常湿潤膜を乾燥すると透水性が低下するが、湿熱処理により乾燥後も透水性を保持できる場合があり有効である。

次に本発明のポリスルホン中空繊維膜を用いた使用方法について述べる。

本発明の中空繊維膜はとくに外圧全透過方式において優れた透過性能を示す。たとえば水道水を本発明の中空繊維膜により注意深く外圧全透過すると、いかなる微生物も除去することができ、かつ微生物の分泌物といわれるバイロジエン物質をも完全に除去することができ、バイロジエンフリー水が容易に得られる。しかも透過速度は従来の

バイロジエンをカットしうる膜に比べると非常に高い傾向がある。このように外圧全透過方式という簡単なシステムでバイロジエン^{除去}と高通過速度が同時に得られるのは、本発明の中空繊維膜は外表面に比較的大きな微孔を有し、内部構造が均一なスポンジ状で、内表面に緻密なスリット状構造のスキン層を有するため、外表面にてサブミクロンオーダー以上の粒子が捕捉され、膜内部又は内表面にてサブミクロン以下の溶解ポリマーを含む物質が捕捉される。すなわち外表面及び内部構造プレフィルターの役割を果たすため、従来の中空繊維膜にて得られる透過速度よりはるかに高い値が得られる。また本発明の中空繊維膜は内表面に緻密なスリット状構造のスキン層を有しており、通常の限外透過用中空繊維膜と同じように内圧循環方式の透過にも有効である。たとえばポリマーを濃縮回収したり、排水中のCOD成分を除去することができるし、また医療分野とくに体液たとえば血液、血漿、腹水などの透過あるいは濃縮膜にも使用しうる。

以下実施例により本発明をさらに説明する。

実施例 1

ポリスルホン（UCC製 Udel P-1700）20重量部、分子量600のポリエチレングリコール（三洋化成製 PEG # 600）3.6重量部（PEG # 600の添加量180重量％／ポリスルホン）およびDMF 4.4重量部を120℃で加熱攪拌して白濁相分離したスラリー状原液を得た。該原液を25℃に冷却しながら攪拌することにより均一透明な原液を得た。

25℃にて一夜静置脱泡した紡糸原液を6ホールの環状ノズルを用い、内部凝固液としてDMF／水が重量比で80/20の混合液を注入しながら、乾湿式紡糸を行つた。この際紡糸時の原液温度は25℃、ドライゾーン長は10mm、ドライゾーンの雰囲気は25℃、相対湿度60％であり、外部凝固液は20℃の水とした。次いで水洗し、1.2mmの平棒に捲いた後100℃の熱水中に2時間浸漬してポリエチレングリコールを除去するとともに熱処理を行つた。

得られた中空纖維膜は外径750 μ 、内径500 μ であり、表面及び断面を走査型電子顕微鏡(BEM)で観察した結果、外表面には平均0.3 μ の微孔が35%の開孔率で存在し、内表面は平均0.04 μ のスリット状微細隙構造であり、内外表面および内部には10 μ 以上の巨大空洞は全く存在せず、内部はほぼ均一網目状のスポンジ構造をとっていることがわかった。また25℃の純水の通水速度Kvは $5.3 \times 10^3 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{kg/cm}^2$ と優れていた。また0.1%の牛血清 γ -グロブリンの排除率は99%以上であり、分子量120万の標準ポリエチレンオキサイド(東洋ソーダ製SE-150)の0.1%水溶液の排除率も99%以上であつた。また100℃での1 kg/cm^2 と4 kg/cm^2 での外圧通水性測定による圧密化指数 α は0.15と小さく良好であつた。

実施例2

内部凝固液として水単独を用いる以外は実施例1と同じ条件で中空纖維膜を得た。

得られた中空纖維膜の表面および断面をBEMで観察した結果、外表面には平均0.18 μ の微孔が

得られた中空纖維膜の表面および断面をBEMで観察した結果、外表面には平均0.3 μ の孔が30%の開孔率で存在し、実施例1,2とあまり変わらなかつたが、内表面は2 μ オーダーの凹凸あるいは微孔が存在し、スリット状微細隙構造ではなかつた。内外表面および内部は10 μ 以上の、ボイドのないスポンジ構造であつた。BEMによる写真を第1図に示す。またKvは $7.2 \times 10^3 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{kg/cm}^2$ と優れていたが、牛血清 γ -グロブリンの阻止率は5%ときわめて低いものであつた。またエンドトキシンE Coli 0127 B8の水溶液を透過した滲水は、リムラステストでダブルプラスであり、バイロジエンを阻止しない膜であつた。

比較例2

ドライゾーン長を0 cm (すなわち湿式紡糸)とする以外は全て実施例2と同じ条件で中空纖維膜を得た。

得られた中空纖維膜の外表面をBEMで観察した結果、0.1 μ 以上の微孔は認められなかつた。BEMによる写真を第2図に示す。この中空纖維膜

25%の開孔率ではほぼ網目状に存在し、内表面は平均0.100 μ のスリット状微細隙構造であり、内外表面および内部には10 μ 以上のボイドが存在せず、スポンジ構造であることを認めた。またKvは $3.9 \times 10^3 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{kg/cm}^2$ と優れていた。また牛血清 γ -グロブリンや分子量120万の標準ポリエチレンオキサイドの排除率は98%以上であつた。さらにバイロジエンのモデル物質であるエンドトキシンE Coli 0127 B8(Difco Labo製)を3.5 mg/l 溶解した水を外圧全透過方式で透過した際、その滲水は初流はもちろん100 ml/m^2 透過後もリムラステストはマイナスであり、本中空纖維膜はバイロジエンを完全に阻止する膜であつた。また圧密化指数 α は0.10と小さく、耐圧、耐熱性の優れたものであつた。

比較例1

内部凝固液としてDMF/水が重量比で90/10の混合液を用いる以外は実施例1と同じ条件で中空纖維膜を得た。但し、ドライゾーン長は10 cm では紡糸調子が不安定であつたので1 cm とした。

のKvは $0.8 \times 10^3 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{kg/cm}^2$ と低いものであつた。

実施例3

ポリスルホン(UCC製Udel P-1700)4.0 kg 、分子量600のポリエチレングリコール(三洋化成製PEG $\#$ 600)6.8 kg (PEG $\#$ 600の添加量170重量% / ポリスルホン)、およびDMF 9.2 kg を120℃で450 rpmの回転速度で6時間加熱攪拌し、白濁相分離したスラリー状原液を得た。該原液を攪拌しながら20℃に冷却すると均一透明原液を得た。この原液を再び徐々に昇温すると35℃付近の狭い温度範囲で鋭く白濁した。20℃に冷却すると再び完全に透明となり、可逆性があることを認めた。

この原液を20℃で一夜静置し透明原液を18 μm の環状ノズルを用い、乾湿式紡糸を行つた。この乾紡糸タンクからノズルに至る原液配管のジャケット温度を34℃として紡糸原液がノズルより吐出されるまでに原液が白濁相分離する直前の状態となるようコントロールした。またドライゾ

ーン長は10cmとし、ドライゾーンの雰囲気は25℃、相対湿度50%となるよう空気を5Nl/min送風した。また外部凝固液および内部凝固液ともに20℃の水とした。次いで水洗と熱水洗を行った後、棒に巻き取り、棒巻状でさらに95℃の熱水中に1時間浸漬した。

得られた中空纖維膜は外径700μ、内径450μであり、表面及び断面をSEMで観察した結果、外表面には平均0.2μの孔が38%の開孔率で存在し、内表面は平均巾100μのスリット状微細隙構造であり、内外表面および内部は10μ以上のボイドは全く存在しないスポンジ構造をとっていることがわかった。SEMによる写真を第3～第6図に示す。またKvは $4.4 \times 10^3 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{kg/cm}^2$ と優れていた。また牛血清γ-グロブリンおよび分子量120万の標準ポリエチレンオキサイドの排除率は99%以上であつた。また100℃熱水中での圧密化指数αは0.12と優れていた。

また得られた中空纖維膜をウレタンにより遠心接着して有効長26cm膜面積0.8m²の片端開孔タ

イプの小型モジュール(全長33cm、筒径4cmφ)を作製した。このモジュール及び河水側塩ビホースを3%過酸化水素水に一夜浸漬し、殺菌とバイロジェン分解を行った後、倉敷市赤の水道水の蛇口に接続し、外圧全透過方式で水道水を何ら前処理することなく、直接透過した。透過圧は1kg/cm²で32日間連続透過した。透過開始1時間、1日、3日、7日、14日、21日、32日、49日後に各々河水をとり、リムラステストを行った所で全てマイナスであつた。なお参考のために水道水そのままをリムラステストを行った所全てダブルプラスであつた。従つて本発明中空纖維膜により容易にバイロジェンフリー水が得られることがわかった。またこの際の河水の透過速度は平均2.8ℓ/min・モジュールat25℃であつた。きわめて小型なモジュールで、前処理もなく、ポンプその他のシステムも一切不要の簡単な方法で、しかもかなりの量のバイロジェンフリー水を連続的に得ることが出来た。水道水を微多孔ポリビニルアルコール系中空纖維膜(クラレ製BF-301膜)で河

過後、本発明の中空纖維膜モジュールにより透過すると本発明中空纖維膜モジュールの透過速度はさらに大きくなり、もちろんバイロジェンフリーであつた。

実施例4

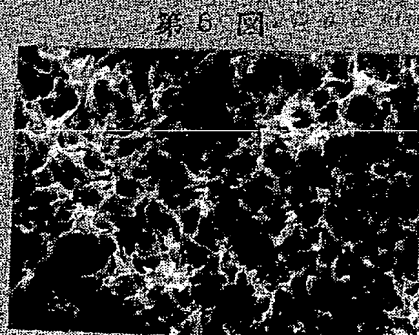
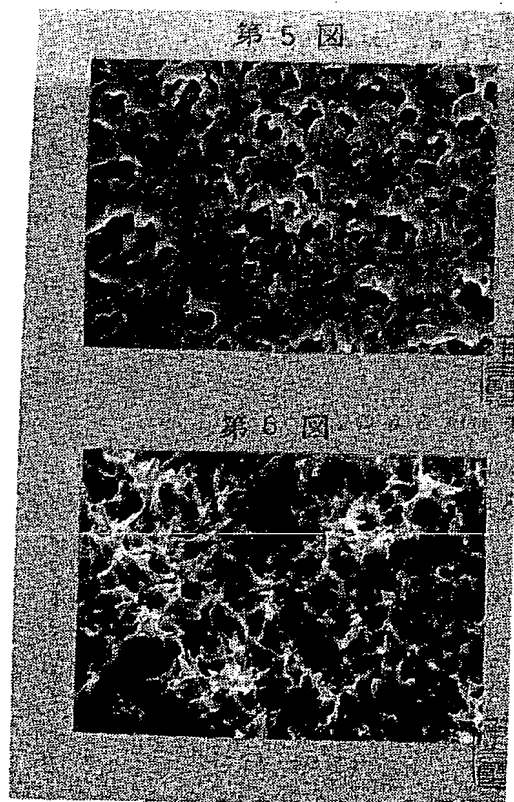
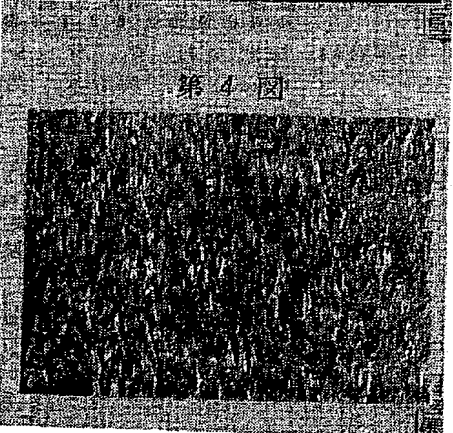
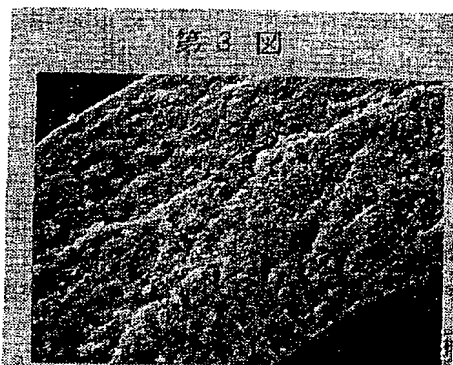
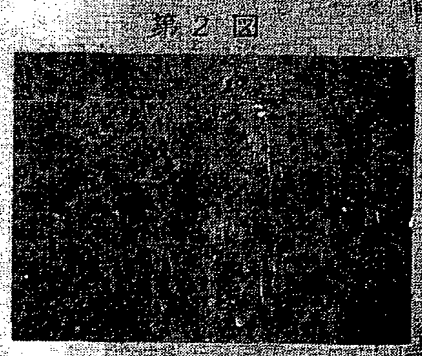
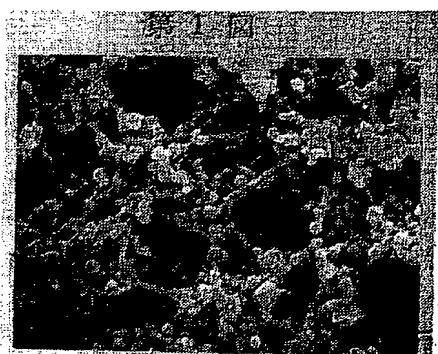
ポリスルホン(UCC製 Udel P-3500)20重量部、分子量1000のポリエチレングリコール(三洋化成製PEG 1000)36重量部(PEG 1000の添加量180重量%/ポリスルホン)及びDMF44重量部を25℃で24時間攪拌して均一透明原液を得た。脱泡後実施例2と同様にして、中空纖維膜を得た。

得られた中空纖維膜の表面および断面をSEMで観察した結果、外表面には平均0.3μの孔が55%の開孔率で存在し、内表面は平均巾200μのスリット状微細隙構造であり、断面は10μ以上のボイドが全く存在せず、スポンジ構造となつてゐることがわかった。またKvは $4.7 \times 10^3 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{kg/cm}^2$ 、牛血清γ-グロブリンの阻止率は97%で良好であつた。

4. 図面の簡単な説明

第1～第6図は比較例1～2および実施例3において得られたポリスルホン中空纖維膜の走査型電子顕微鏡写真であり、第1図は比較例1の中空纖維膜の内表面の構造(倍率10000)、第2図は比較例2の中空纖維膜の外表面の構造(倍率20000)、第3図は実施例3の中空纖維膜の断面構造(倍率500)、第4図は第3図の中空纖維膜の内表面の構造(倍率20000)、第5図は第3図の中空纖維膜の外表面の構造(倍率20000)、および第6図は第3図の中空纖維膜の内部(ほぼ中央部)の構造(倍率10000)を示す。

特許出願人 株式会社クラレ
代理人 弁理士 本多 堅



手続補正書（自発）

昭和57年2月2日

特許庁 島田 春樹 殿

1. 事件の表示

特願昭56-212567号

2. 発明の名称

ポリスルホン中空纖維膜およびその製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
倉敷市酒津1621番地
(108) 株式会社 クラレ
代表取締役 岡 林 次 男

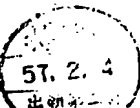
4. 代理人

倉敷市酒津青江山2045の1
株式会社 クラレ 内
電話 倉敷 0864(23)2271(代表)
(6747) 弁護士 本 多 堅
(東京連絡先)
株式会社クラレ特許部
電話 東京 03(277)3182



5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



但しX、X'、Y、Y'はベンゼン環の置換基を示し、たとえば水素、メチル、ハロゲン、ニトロ、スルホン酸（又はその塩）、カルボン酸（又はその塩）、第4級アンモニウム（又はその塩）などである。
a、b、c、dは0～4の整数を示す。Bは二価

の有機残基を示し、たとえば $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ などである。

ZはO又はBO₂を示す。一般的には(A)式でa、b、

c、dが0、Bが $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 、ZがOで示されるもの、

たとえばユニオンカーバイド社製の「Udel」が工業的には最も使い易い。」

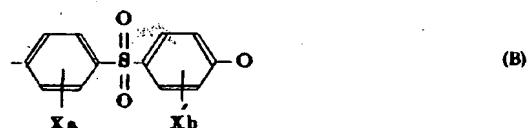
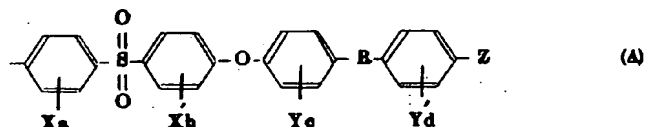
特開昭58-114702(12)

6. 補正の内容

明細書第11頁第15行～第16行間に次の事項を挿入する。

「膜内部の微細多孔構造の孔径はより均一であることが好ましいが、とくに均一である必要はなく、不均一であつてもよい。またその孔径は膜の外表面の孔径と同じか、あるいはそれより多少大きめ、あるいは小さめであつてもよい。また膜内部の微細多孔構造は膜の内表面および外表面を支持する機能を有するとともに排除率や透水速度にも影響を及ぼすものである。」

本発明にいうポリスルホンとは次の一般式(A)又は(B)を繰り返しユニットとするポリマーである。



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.